

КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ

С.Н. Джалилова

Научный руководитель - профессор В.И. Ерофеев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

При добыче нефти на месторождениях, как правило из нефти выделяются растворенные газообразные легкие углеводороды[1], получившие название «попутные нефтяные газы» Попутные нефтяные газы извлекают из нефти методом сепарации, выделяют тяжелые углеводороды C₂ – C₇ (ШФЛУ) и метан. В настоящее время на большинстве нефтедобывающих промыслах в мировом масштабе попутные нефтяные газы сжигают на «факелах», загрязняя окружающую среду.

Одно из направлений повышения уровня использования попутного нефтяного газа является процесс превращения газов в жидкость, позволяющая получать из углеводородных фракций ПНГ химические продукты с высокой добавленной стоимостью[4,5,6]. Попутные нефтяные газы могут быть конвертированы в жидкие углеводороды с использованием цеолитов семейства пентасил типа ZSM, обладающие адсорбционными и кислотными свойствами.

Галлийсодержащие цеолиты семейства пентасила с высокой селективностью превращают низкомолекулярные алканы в ароматические углеводороды. Активность и селективность этих систем в ароматизации обусловлена их бифункциональными свойствами — способностью к дегидрированию насыщенных молекул с участием сильных электрооакцепторных (Льюисовских) центров (5-центры) и олигомеризующей активностью протонных кислотных центров (5-центры) 5-центры различной силы возникают после декатионирования исходных Na-форм цеолитов, тогда как сильные L-центры формируются в результате модифицирования H-форм пентасилов галлием[3].

Приготовление катализаторов ароматизации на основе пентасилов типа ZSM включает обычно несколько стадий: гидротермальную кристаллизацию щелочных алюмокремнегелей с образованием Na-формы цеолита, последующее декатионирование и, наконец, введение элемента-промотора либо пропиткой, либо ионным обменом.

В данной работе приводятся результаты исследования процесса превращения пропан-бутановой фракции на цеолитсодержащих катализаторах в высокооктановые бензины, исследование влияния природы галлия на селективность образования аренов.

Микропористые цеолиты типа ZSM-5 синтезировали из щелочных алюмокремнегелей при 170-175 °С в течение 4 сут с применением «Х-масла», побочного продукта производства капролактама. Синтез цеолитов проводили по методике, описанной в [2]. В активную форму цеолиты H-ЦКЕ-ХМ переводили путем обработки цеолита 1 М водным раствором NH₄NO₃ с последующим высушиванием и прокалкой при 600 °С. Модифицирование цеолита H-ЦКЕ-ХМ оксидом галлия в количестве 1-5 мас. % проводили методом пропитки по влагоемкости цеолита. Гранулы цеолита H-ЦКЕ-ХМ (2 x 3 мм) пропитывали водным раствором Ga(NO₃)₃ по влагоемкости цеолита, затем сушили 4 ч при 110°С и прокаливали 6 ч при 600 °С. Конверсию пропан-бутановой фракции состава: метан – 0,3; этан – 3,0; пропан – 80,9; бутаны – 15,8 мас. % на модифицированном цеолитсодержащем катализаторе проводили по методике, описанной в [4-5].

По результатам экспериментальных данных можно сделать выводы, что при увеличении температуры процесса конверсии с 550 °С до 600 °С и объемной скорости подачи сырья 240 ч⁻¹ на модифицированном оксидом галлия катализаторе и чистом катализаторе H-ЦКЕ –ХМ наблюдается увеличение выхода жидкой фазы, возрастает содержание БТК фракции, являющихся основными компонентами ароматических соединений. Выход газообразной фазы с увеличением температуры на всех образцах уменьшается. Основными компонентами газообразных продуктов процесса конверсии пропан-бутановой фракции в арены являются метан и этан.

Таблица

Влияние температуры на состав продуктов (мас. %) конверсии ПБФ на катализаторе H-ЦКЕ-ХМ, модифицированных 1-5% Ga₂O₃, при объемной скорости 240 ч⁻¹

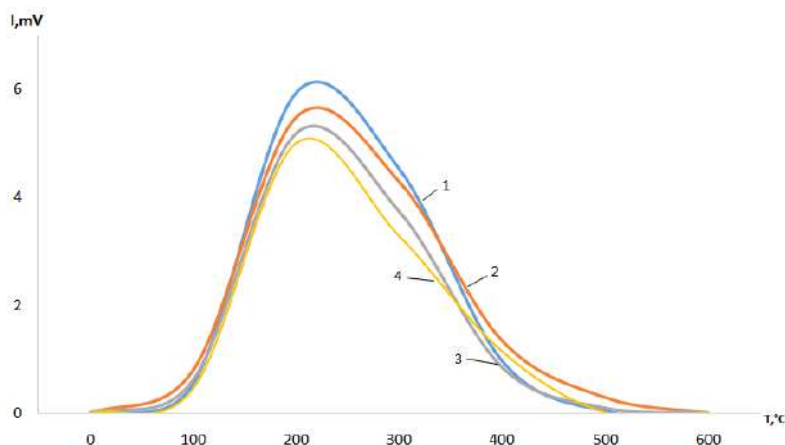
Катализатор	H-ЦКЕ-ХМ			1% Ga ₂ O ₃ /99%H-ЦКЕ-ХМ			3% Ga ₂ O ₃ /97%H-ЦКЕ-ХМ			5% Ga ₂ O ₃ /95%H-ЦКЕ-ХМ		
	550	575	600	550	575	600	550	575	600	550	575	600
Конверсия, %	79,3	81,6	80,6	57,3	64,0	68,1	82,6	84,9	85,2	83,8	84,5	82,1
Выход газовой фазы, %	46,8	41,6	44,0	55,4	49,5	46,0	36,9	35,8	34,9	34,1	31,6	31,7
Выход жидкой фазы, %	53,2	58,4	56,0	44,6	50,5	54,0	63,1	64,2	65,1	65,9	68,4	68,3
Состав газовой фазы												
Метан	27,0	27,0	25,5	6,7	8,8	16,8	9,0	29,0	20,3	22,6	20,4	14,9
Этан	19,1	16,5	13,5	6,3	7,7	7,4	18,1	17,0	11,2	21,3	19,6	13,3
Этилен	4,2	6,1	9,0	2,8	3,9	4,9	3,4	4,7	6,8	2,3	3,5	5,1
Пропан	42,7	43,0	42,8	71,9	69,0	65,9	45,8	41,1	51,6	46,6	48,1	55,1

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 1 – УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ**

Пропилен	3,5	4,4	5,7	2,7	3,7	5,2	2,2	2,9	4,5	2,1	3,2	5,4
Изобутан	1,3	0,9	0,8	1,1	0,7	0,5	0,6	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3
Бутан	1,6	1,2	1,3	4,7	3,6	3,2	1,1	0,9	1,5	0,8	0,9	1,3
Состав жидкой фазы												
Бензол	10,6	6,6	11,4	3,9	2,3	3,7	3,7	4,4	5,5	4,0	1,1	1,0
Толуол	38,8	28,4	38	40,1	26,4	21,8	20,9	25,3	21,5	39,2	37,5	29,7
Этилбензол	2,7	2,3	2,3	2,7	2,7	2,2	2,3	2,4	2,5	1,6	1,7	1,9
m-ксилол	20,4	18,4	18,0	26,8	25,5	18,8	19,2	17,7	16,8	17,5	17,9	18,3
p-ксилол												
o-ксилол	6,4	6,2	5,7	8,2	8,1	6,1	6,8	6,0	6,1	5,5	5,6	5,4
Псевдокумол	1,6	1,9	1,3	2,1	1,6	1,2	1,4	1,1	1,2	0,7	0,8	0,8
Нафталин	6,5	14,6	9,0	4,4	8,8	17,3	20,6	18,3	22,3	16,1	17,6	20,5
β- метилнафталин	4,3	9,9	5,6	5,3	9,0	16,6	13,3	9,8	12,0	8,5	9,0	11,2
α- метилнафталин	1,5	3,4	1,8	0,6	0,8	1,7	4,5	3,3	3,7	2,3	2,3	2,3

Также были изучены кислотные свойства цеолитсодержащих катализаторов методом термодесорбции аммиака, было показано, что аммиак адсорбируется на цеолитных катализаторах в двух формах, о чем свидетельствует наличие двух форм десорбции аммиака на ТПД кривой. Низкотемпературный пик аммиака относится к десорбции аммиака со слабых, преимущественно льюисовских кислотных центров, а высокотемпературный пик аммиака характеризует десорбцию аммиака с сильных бренstedовских кислотных центров.

Для всех исследуемых катализаторов концентрация слабых кислотных центров значительно больше концентрации сильных кислотных центров. После модифицирования исходного катализатора (Н-ЦКЕ-ХМ) оксидами цинка происходит повышение концентрации слабокислотных центров. Результаты исследования кислотных свойств цеолитов, представлены на рисунке.



Примечание: 1 – Н-ЦКЕ-ХМ 2 – 3 % Ga₂O₃/99 % Н-ЦКЕ-ХМ 3 – 1% Ga₂O₃/97 % Н-ЦКЕ-ХМ
4 – 5% Ga₂O₃/95 % Н-ЦКЕ-ХМ

Рис.1 Кривые термодесорбции аммиака из Н-ЦКЕ-ХМ, модифицированных Ga₂O₃

На основе проведенных исследований можно сделать заключение, что наиболее активным катализатором в конверсии ПБФ в арены является цеолитсодержащий катализатор 5 % Ga₂O₃/95 % Н-ЦКЕ-ХМ, на котором выход аренов составляет 68,4 % при 575 °С и 240 ч⁻¹.

Литература

- Джалилова С.Н., Ушева Н.В., Ерофеев В.И. Исследование и корректировка технологических режимов процессов подготовки нефтяного сырья. Успехи современного естествознания. 2017. № 4. С. 19-23.
- Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Пат. России № 2313487. 2007. Оpubл.: 27.12.2007. Бюл. № 36.
- Закумбаева, Гаухар. Каталитические превращения газообразных углеводородов. Нефтезаменяющие процессы / Г. Закумбаева, Ш. Иткулова. — Saarbrücken: Lap Lambert, 2013. — 377 с
- Миначев Х.М., Дергачев А.А.// Успехи химии. 1990. Т.59. С.1522-1544.
- Safronova S.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Catalytic activity of Ga-containing zeolite catalysts in the coupled reforming of methanol and C₃-C₄ alkanes. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. N 5. P. 550-555.
- Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of lower olefins from C₃-C₄ alkanes on ZSM-5 zeolites modified with alkali metals. Russian Journal of Physical Chemistry. 2000. V. 74. N suppl. 3. P. 537-540.